

Bibliographic Information

Polyacrylamide-free thickening systems, and their manufacture and use. Mann, Heinz-Josef. (Hoechst A.-G., Germany). Ger. (1997), 7 pp. CODEN: GWXXAW DE 19541945 C1 19970410 Patent written in German. Application: DE 95-19541945 19951110. CAN 126:333532 AN 1997:358507 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|---|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| DE 19541945 | C1 | 19970410 | DE 1995-19541945 | 19951110 |
| TW 408086 | B | 20001011 | TW 1996-85113436 | 19961104 |
| EP 773198 | A1 | 19970514 | EP 1996-117714 | 19961106 |
| EP 773198 | B1 | 20000614 | | |
| R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, NL, PT | | | | |
| AT 193876 | E | 20000615 | AT 1996-117714 | 19961106 |
| ES 2148658 | T3 | 20001016 | ES 1996-117714 | 19961106 |
| JP 09165468 | A2 | 19970624 | JP 1996-296752 | 19961108 |

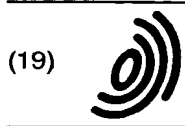
Priority Application

| | | |
|------------------|---|----------|
| DE 1995-19541945 | A | 19951110 |
|------------------|---|----------|

Abstract

The systems contain ≥ 1 cellulose ethers, ≥ 1 starch ethers, and ≥ 1 layered silicates. The systems are manufd. by prep. a mixt. of the above materials and, optionally, addnl. additives. The systems produce rapid thickening and give little post-thickening. The cellulose ether is selected from Me cellulose, Me hydroxyethylcellulose, and Me hydroxypropylcellulose, the starch ether is hydroxypropyl starch, and the layered silicate is Mg silicate $[\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. The systems are used in building material mixts., cement-based tile adhesives, and plasters.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 773 198 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.05.1997 Patentblatt 1997/20

(51) Int. Cl.⁶: **C04B 28/02**
// (C04B28/02, 14:04, 24:38,
24:38)

(21) Anmeldenummer: **96117714.4**

(22) Anmeldetag: **06.11.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
65926 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **10.11.1995 DE 19541945**

(72) Erfinder: **Mann, Heinz-Josef**
55291 Saulheim (DE)

(54) **Verdickersystem für Baustoffgemische**

(57) Ein Polyacrylamid-freies Verdickersystem, das mindestens einen Celluloseether, mindestens einen Stärkeether und mindestens ein Schichtsilikat enthält, eignet sich zum Einsatz in Baustoffgemischen, insbesondere für Zementfliesenkleber und Gipsspachtelmasse.

EP 0 773 198 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyacrylamid-freies Verdickersystem, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung in Baustoffgemischen.

Dünnbettklebemörtel und Spachtelmassen enthalten als Hauptkomponenten Bindemittel und Füllstoffe. Die gebräuchlichsten Bindemittel sind Zement und Gips, während die Füllstoffe überwiegend aus Quarz- und/oder Carbonat-haltigen Rohstoffen aufgebaut sind. Weitere wichtige Bestandteile sind Zusatzmittel, die in geringen Mengen zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften zugegeben werden und dabei wichtige Funktionen übernehmen. Die Zugabe von Celluloseethern verändert die Verarbeitungseigenschaften solcher Baustoffgemische. Die Verdickungswirkung (Konsistenz) und das Wasserrückhaltevermögen werden erhöht, die Haftung zum Untergrund wird deutlich verbessert. Zur Verbesserung der Standfestigkeit werden die Celluloseether noch mit zusätzlichen Verdickern modifiziert. Die wichtigsten Modifizierungsmittel sind Polyacrylamide, deren Einsatz beispielsweise in DE-A 12 83 726 und US-A 4 021 257 beschrieben ist. Während Celluloseether die Haftung verbessern, wird durch die Zugabe von Polyacrylamiden dieser Effekt jedoch teilweise kompensiert.

Celluloseether wirken verdickend, erhöhen also die Konsistenz wasserhaltiger Zubereitungen. Unter Scherbeanspruchung, wenn beispielsweise bei Fliesenklebern die Fliesen eingeschoben werden, baut die Konsistenz jedoch deutlich ab, so daß die Fliesen abrutschen. Durch die Zugabe von Polyacrylamiden wird die konsistenz erhöhende Wirkung des Celluloseethers deutlich erhöht und der Konsistenzabbau unter Scherbeanspruchung erheblich verringert, so daß die Fliesen nicht abrutschen. Ein weiterer wichtiger Vorteil der Polyacrylamide ist der sehr rasche Konsistenzaufbau, der je nach verwendetem Polyacrylamid in weniger als 30 Sekunden abgeschlossen ist. Ungünstige Nachverdickungseigenschaften werden bei Polyacrylamiden nicht beobachtet. Aufgrund der sehr komplexen Wirkungsweise von Polyacrylamiden gestaltet sich die Substitution dieser Produkte äußerst schwierig.

In der Patentanmeldung EP-A 0 458 328 wird ein Verdicker-System beschrieben, bei dem auf die Zugabe von Polyacrylamiden verzichtet worden ist. Im Gegensatz zu Polyacrylamid-haltigen Verdickersystemen ist der Konsistenzaufbau deutlich verlangsamt, so daß die damit angesetzten Baustoffgemische nach der Anrührphase noch nachverdicken.

Die DE-A 30 18 764 beschreibt eine Tapetenrückseitenbeschichtung, die neben wasserlöslichen Celluloseethern bzw. Stärkeethern Polyacrylamide oder andere Hydrokolloide enthält. Als Trennmittel werden zusätzlich Erdalkaliseifen, Kieselsäure oder Aluminiumsilikat zugesetzt. Die in allen Beispielen in DE-A 30 18 764 beschriebenen Formulierungen können nicht auf den Zusatz von Polyacrylamid verzichten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verdickersystem zur Verfügung zu stellen, das ohne Polyacrylamid auskommt, einen schnellen Konsistenzaufbau und eine möglichst geringe Nachverdickung aufweist.

Überraschend wurde gefunden, daß mit einer Polyacrylamid-freien Kombination aus Celluloseethern, Stärkeethern und Schichtsilikaten ein Verdickersystem erhalten wird, das die gestellte Aufgabe erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyacrylamid-freies Verdickersystem, enthaltend mindestens einen Celluloseether, mindestens einen Stärkeether und mindestens ein Schichtsilikat.

Als Celluloseether geeignet sind beispielsweise handelsübliche, nichtionogene, wasserlösliche Celluloseether, vorzugsweise Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose sowie deren hydrophob substituierten Derivate und Ethylhydroxyethylcellulose, insbesondere Methylcellulose mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von 1,4 bis 2,6, Methylhydroxyethylcellulose mit einem molaren Substitutionsgrad (MS) von 0,03 bis 0,7 und einem DS von 1,3 bis 2,6 und Methylhydroxypropylcellulose mit einem MS von 0,05 bis 1,3 und einem DS von 1,3 bis 2,6.

Der Anteil der Celluloseether beträgt vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Als Stärkeether sind beispielsweise die handelsüblichen Stärkeether geeignet, vorzugsweise Hydroxypropylstärkeether, Hydroxyethylstärkeether, Carboxymethylstärkeether, insbesondere Hydroxypropylstärkeether.

Der Anteil der Stärkeether beträgt vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 7 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Als Schichtsilikate kommen sowohl natürliche als auch synthetische Produkte sowie Abmischungen untereinander infrage, vorzugsweise Bentonit, Hectorit, Smektit, Sepiolith, insbesondere natürliches wasserhaltiges Magnesiumsilikat der Formel $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Der Anteil der Schichtsilikate beträgt vorzugsweise 30 bis 80, insbesondere 40 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Im erfindungsgemäßen Verdickersystem können auch übliche Verdickerkomponenten wie Polysaccharide, beispielsweise Agar, Guar, Guarether, Johannisbrotkernmehl und Xanthane enthalten sein. Diese Verbindungen können in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem, vorhanden sein. Das erfindungsgemäße Verdickersystem kann weitere Zusatzstoffe wie Abbindeverzögerer aus der Gruppe Zitronensäure und deren Salze, Phosphonsäuren und Phosphate, vorzugsweise Oligo- und Polyphosphate enthalten.

Der Anteil der Abbindeverzögerer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das trockene Verdickersystem.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des Polyacrylamid-freien Verdickersystems durch Mischen von mindestens einem Celluloseether, mindestens einem Stärkeether und mindestens einem Schichtsilikat sowie gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen.

Das erfindungsgemäße Verdickersystem zeigt ein sehr gutes Verdickungsverhalten, wie man es sonst nur von Polyacrylamid enthaltenden Verdickern kennt. Der starke Verdickungseffekt tritt bei dem erfindungsgemäßen System vorzugsweise bei einem pH-Wert > 7, insbesondere 9 bis 14, auf.

Das erfindungsgemäße System zeigt noch eine zweite Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik. Bei der Zugabe von Zementverzögerern, vorzugsweise Phosphat-Verzögerern kann bei Dünnbettklebern die klebeoffene Zeit verlängert werden. Die Zugabe von Verzögerern führt bei üblichen Verdickern im allgemeinen zu einer deutlichen Verringerung der Haftzugfestigkeiten. Bei der erfindungsgemäßen Verdickerkombination wird bei Hinzugabe von Zementverzögerern die klebeoffene Zeit erheblich verlängert, ohne daß ein Abfall bei den Haftzugfestigkeiten festgestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung des Polyacrylamid-freien Verdickersystems in Baustoffgemischen, vorzugsweise in Fliesenklebern, Spachtelmassen, Putzen und Anstrichmitteln, insbesondere in Zementfliesenklebern und Gipsspachtelmassen.

Beispiele

Prüfgemisch: Fliesenkleber

Zusammensetzung des Fliesenklebergrundgemisches

| Komponenten | Gewichtsteile |
|--|---------------|
| Zement CEM I 42,5 R | 400 |
| Quarzsand < 0,5 mm | 585 |
| ®Mowilith LDM 1140 P (Vinylacetat-Ethylen-Copolymer) | 15 |

Zum Vergleich wurde ein anionisches Polyacrylamid verwendet, dessen Molmasse > 10⁶ g/mol, dessen Kornfeinheit < 1 mm und dessen Stickstoffgehalt ca. 9 Gew.-% betrug.

Bewertungskriterien

Verdickungsbeginn:

Wasser und Fliesenkleber wurden in einen 500 ml-Metallbecher vorgelegt (Wasserfaktor 0,3). Anschließend wurde die Masse mit einem Kunststoffstab angerührt, bis ein deutlicher Rührwiderstand feststellbar war. Der Zeitraum zwischen Anrührbeginn und deutlicher Verdickung wird als Verdickungsbeginn angegeben.

Fliesenstandfestigkeit:

Der von Hand bis zum Verdickungsbeginn angerührte Kleber wurde nach einer Reifezeit von 5 Minuten, 30 Sekunden mit einem Küchenrührer auf Rührstufe III durchgeschlagen. Anschließend wurde der Kleber mit einer 6 mm-Zahnkelle auf eine Betonplatte aufgekämmt. Man legte eine Fliese mit einem Flächengewicht von 5 g/cm² auf das Kleberbett und belastet diese 30 Sekunden mit einem Gewicht von 5 kg. In dieser Zeit wurde an der Fliesenoberkante mit einem Spatel ein Strich durch das Kleberbett gezogen. Nach dem Entfernen des Gewichtes wurde die Betonplatte senkrecht gestellt. Zehn Minuten später wurde der Abstand zwischen Fliesenoberkante und der Markierung gemessen und als Abrutschwert in mm angegeben.

Haftzugfestigkeiten:

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 18156.

Versuchsgemische

Tabelle 1

| Zusammensetzung der Fliesenkleber (in Gewichtsteilen) | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Beispielmischung | V A | V B | V C | D | E | F | G | H |
| Fliesenklebergrundgemisch | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 | 1000 |
| ®Tylose MH 2000 (Methyl-hydroxyethylcellulose, Viskosität (nach Höppler, 1,9 %ige wäßrige Lösung): 2000 mPa · s, Hoechst AG) | 6 | 4,74 | 3,6 | 4,8 | 4,8 | 4,8 | 4,8 | 4,8 |
| Hydroxypropylstärke | - | 0,9 | - | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Polyacrylamid | - | 0,36 | - | - | - | - | - | - |
| Polyvinylalkohol | - | - | 1,2 | - | - | - | - | - |
| Borsäure | - | - | 1,2 | - | - | - | - | - |
| Synthetischer Hektorit | - | - | - | 10 | - | - | - | - |
| Mischung aus Calcium-Metasilikat mit Magnesium-Al-Schichtsilikat | - | - | - | - | 10 | - | - | - |
| Natürliches Magnesiumsilikat ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) | 10 | - | - | - | - | 10 | - | - |
| Modifizierter Smektit | - | - | - | - | - | - | 10 | - |
| Alkalisch aktivierter Bentonit | - | - | - | - | - | - | - | 10 |

Tabelle 2

| Eigenschaften der Fliesenkleber | | | | | | | | |
|--|-----------|------|------|-----|-----|------|------|-----|
| Beispielmischung | V A | V B | V C | D | E | F | G | H |
| Wasserfaktor | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| Verdickungsbeginn [s] | 15 | 8 | 47 | 22 | 18 | 6 | 31 | 33 |
| Abrutschen [mm] | total | 2-3 | 14 | 23 | 20 | 0-1 | 25 | 25 |
| 5 g/cm ² -Fliese | | | | | | | | |
| Haftzugfestigkeit [N/mm ²] | | | | | | | | |
| Normal | Steingut | 1,0 | 1,1 | | | | 1,1 | |
| | Steinzeug | 0,95 | 0,7 | | | | 1,1 | |
| Naß | Steingut | 1,25 | 1,4 | | | | 1,1 | |
| | Steinzeug | 1,1 | 0,85 | | | | 1,1 | |
| Korrigierung | Steingut | 0,9 | 1,0 | 1,4 | 1,2 | 1,35 | 1,65 | 1,7 |
| Warm | Steingut | 1,05 | 1,1 | | | | 1,1 | |
| Frost-Tau | Steingut | 1,15 | 0,8 | | | | 1,05 | |

Aus dem Abrutschverhalten wird deutlich, daß mit einer Abmischung aus einem natürlichen Magnesiumsilikat und Cellulose- und Stärkeether (F) vergleichbar gute Fliesenstandfestigkeiten erreicht werden wie in Polyacrylamid-haltigen

EP 0 773 198 A1

Abmischungen (V B). Der Synergismus zwischen dem Schichtsilikat und dem Stärkeether wird aus dem Vergleich von (V A) mit (F) ersichtlich.

Zur Bestimmung der klebeoffenen Zeit wurde zunächst der angemischte Kleber mit einer 6 mm-Zahnkelle im Winkel von 60° zum Untergrund auf eine Betonplatte aufgekämmt. Im Abstand von 5 Minuten wurde eine Steingutfliese von 50 x 50 mm auf den Kleber gegeben und 30 Sekunden mit einem Gewicht von 10 N belastet. Anschließend wird das Gewicht entfernt, die Fliese aus dem Kleberbett entnommen und die anhaftende Klebermenge auf der Rückseite visuell bewertet. Wenn weniger als 50 % der Fliesenrückseite benetzt waren, war das Ende der klebeoffenen Zeit erreicht.

Tabelle 3

| Einfluß des Verzögerers | | | | | |
|--|-----------|------|------|-------|------|
| Beispielmischung | | V B | V B* | F | F* |
| ®Targon 43 (Phosphat-Abbindeverzögerer, BK Ladenburg) [Gew.-%] | | - | 0,1 | - | 0,1 |
| Klebeoffene Zeit [min] | | 10 | 20 | 10-15 | 20 |
| Haftzugfestigkeit (N/mm ²) | | | | | |
| Normal | Steingut | 1,1 | 0,7 | 1,1 | 1,15 |
| | Steinzeug | 0,7 | 0,55 | 1,1 | 0,9 |
| Naß | Steingut | 1,4 | 0,95 | 1,1 | 0,9 |
| | Steinzeug | 0,85 | 0,7 | 1,65 | 1,3 |
| Korrigierung | Steingut | 1,0 | 0,35 | 1,15 | 1,1 |
| Warm | Steingut | 1,1 | 0,65 | 1,1 | 0,9 |
| Frost-Tau | Steinzeug | 0,8 | 0,55 | 1,05 | 0,95 |

* Rezepturen mit zusätzlichem Abbindeverzögerer

Der Vergleich (F*) mit (V B*) zeigt, daß bei vergleichbar verlängerter klebeoffener Zeit die erhaltenen Haftzugfestigkeiten bei (F*) deutlich höher sind als bei (V B*).

Anhand einer Gipsspachtelmasse läßt sich der Einfluß des pH-Wertes darstellen. Hierzu wurden folgende Versuche durchgeführt:

Tabelle 4

| Zusammensetzung der Gipsspachtelmasse (in Gewichtsteilen) | | | | | | |
|---|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| Beispielmischung | I | II | III | IV | V | VI |
| Modellgips | 100 | 10 | 10 | 100 | 990 | 990 |
| (verzögert) | 0 | 00 | 00 | 0 | | |
| Kalkhydrat | - | - | - | - | 10 | 10 |
| Tylose P 10000 (Methylhydroxyethylcellulose Viskosität (nach Höppler, 1,9 %ige wäßrige Lösung): 10.000 mPa · s, Hoechst AG) + Polyacrylamid | 6 | - | - | - | - | - |
| Tylose P 10000 | - | 6 | 5 | 5 | 5 | 6 |
| Hydroxypropylstärke | - | - | 1 | 1 | 1 | - |
| Wasserhaltiges Magnesiumsilikat | - | - | - | 10 | 10 | 10 |

Die Mischungen wurden mit Wasser von Hand mit einem Rührstab angerührt. Bestimmt wurde der Zeitpunkt bis zum Verdickungsbeginn und die Verdickungshöhe. Letztere wurde in stark, mittel und gering unterteilt.

Ergebnisse

| | I | II | III | IV | V | VI |
|-----------------------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Verdickungsbeginn [s] | 23 | > 45 | > 45 | > 45 | 15 | 35 |
| Verdickungshöhe | stark | gering | gering | mittel | stark | mittel |

Der Vergleich von IV mit V zeigt, daß durch die Zugabe von Alkali, in diesem Fall Kalkhydrat, die erfindungsgemäße Verdickerkombination besonders wirksam wird. Die Versuche I und V zeigen etwa vergleichbare Verdickerwirkung. Aus dem Vergleich von V mit VI geht ein synergistischer Effekt der erfindungsgemäßen Kombination aus Celluloseether, Stärkeether und Schichtsilikat hervor.

Patentansprüche

1. Polyacrylamid-freies Verdickersystem, enthaltend mindestens einen Celluloseether, mindestens einen Stärkeether und mindestens ein Schichtsilikat.
2. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Celluloseether aus der Gruppe Methylcellulose (MC), Methylhydroxyethylcellulose (MHEC) oder Methylhydroxypropylcellulose (MHPC) enthalten ist.
3. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärkeether Hydroxypropylstärke enthalten ist.
4. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilikat natürliches Magnesiumsilikat der Formel $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ enthalten ist.
5. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen Abbindeverzögerer aus der Gruppe Zitronensäure und deren Salze, Polysaccharide, Phosphonsäuren und Phosphate, vorzugsweise Oligo- und Polyphosphate enthält.
6. Verdickersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 50 Gew.-% Celluloseether, 5 bis 20 Gew.-% Stärkeether und 30 bis 80 Gew.-% Schichtsilikat, jeweils bezogen auf das trockene Verdickersystem, enthält.
7. Verfahren zur Herstellung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 durch Mischen von mindestens einem Celluloseether, mindestens einem Stärkeether und mindestens einem Schichtsilikat sowie gegebenenfalls von weiteren Zusatzstoffen.
8. Verwendung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 in Baustoffgemischen.
9. Verwendung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 in Zementfliesenklebern.
10. Verwendung eines Acrylamid-freien Verdickersystems nach Anspruch 1 in Gipsspachtelmassen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7714

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|-----------------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X | DE 43 31 141 A (RIGIPS GMBH) * Anspruch 1 * | 1,2,6-8, 10 | C04B28/02 //(C04B28/02, 14:04,24:38, 24:38) |
| A | EP 0 227 876 A (RIGIPS GMBH) * Anspruch 1 * | 1,5 | |
| A | DE 32 43 573 A (RIGIPS GMBH) * Seite 6, Zeile 10 - Zeile 12; Anspruch 1 * | 1-3,5 | |
| A | DE 31 05 576 A (H. ELSKES ET AL.) * Ansprüche 3,5 * | 1,2 | |
| A | WO 93 08230 A (LAPORTE INDUSTRIES) * Zusammenfassung * | 1 | |
| A | DATABASE WPI Week 8942 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-304165 XP002025796 & JP 01 224 041 A (MIZUSAWA CHEMICAL IND KK) , 7.September 1989 * Zusammenfassung * | 4 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| A | DE 39 20 025 A (AQUALON GMBH) * Anspruch 3 * | 1,3 | C04B C08L |
| A | US 4 654 085 A (E. SCHINSKI) * Zusammenfassung * * Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 24 * | -/-- | |
| Recherchenort | | Abschlußdatum der Recherche | |
| DEN HAAG | | 20. Februar 1997 | |
| Prüfer | | Daeleman, P | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> | | | |
| <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 7714

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 4, 28.Juli 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 28877b, K.KUBOTA ET AL: Seite 303; XP002025795 * Zusammenfassung * & JP 61 072 663 A (ID.) ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchesort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 20. Februar 1997 | |
| | | Prüfer Daeleman, P | |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)